



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1932, 6(1): 1-13

ISSUE DATE:

1932

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45930>

RIGHT:

抄 録

A. Fowler 及び J. S. Badami——水素—亜酸化窒素焰のスペクトル.....	2
W. Finkelburg 及び H-J. Schumacher—— 二酸化窒素のスペクトル及び光 化学的性質	2
H. S. Taylor 及び D. V. Sickman——酸化亜鉛表面に於ける吸着と反応	4
W. W. Russel 及び O. C. Bacon—Ni 及び銅觸媒に於ける酸素の吸着熱	5
A. R. Ubbelohde 及び A. Egerton——吸着現象の動力學	7
E. A. Arnold 及び R. E. Burk——Os 表面に於ける NH_3 の熱分解	8
K. H. Geib 及び P. Harteck——窒素爆鳴瓦斯反應に於ける水素原子存在の證 明	9
G. von Eise 及び B. Lewis—— $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ なる反應の有効率.....	11
Garstang 及び Hinshelwood——石英表面に於ける水素酸素の結合及びそれと氣 相に於ける連鎖傳播との關係.....	11
Thompson 及び Kearton —— CS_2 と酸素との燃焼.....	12

水素—亜酸化窒素焰のスペクトル

A. Fowler 及び J. S. Badami, Proc. Roy. Soc. A-133, 325, (1931)

水素と亜酸化窒素化合の際の焰のスペクトルを波長 8225—2250 Å の間で観察して居る。焰の構造は H_2 と N_2O の混合瓦斯に点火したもの、 H_2 の中で N_2O を燃したもの及び N_2O の中で H_2 を燃やしたものとの三種である。

H_2-N_2O 焰に現はれて来る スペクトルは アムモニヤ 瓦斯と酸素との化合の場合に現はれるものと同一であつて、帯スペクトルとしてその分子の存在が認められるのは NH (アムモニヤの β -bands と呼ぶ)、HO (Water Vapour bands)、及び NO (Third positive nitrogen bands.) である。その他に所謂アムモニヤの α -bands と呼ばれてゐるバンドも現はれるが、これは NH_2 に屬すると云はれてゐるものである、 NH_3 分子から出る Schuster bands は現はれて来ない。

H_2-N_2O 焰と NH_3-O_2 焰とに於けるバンドの強度の比較は次の様である。

H_2-N_2O 焰	NH_3-O_2 焰
NO, OH 強	弱
NH_2 弱	強
NH 同強	同強

(北 川)

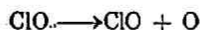
二酸化窒素のスペクトル及び光化学的性質

W. Finkelnburg 及び H.-J. Schumacher,

Z. phys. Chem. Bodenstein. Fest-Band, 704, (1931)

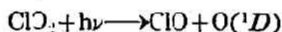
ClO_2 瓦斯の吸収帯は λ 5225 Å から始まつて 2600 Å 迄の間に約77個ほど現はれるが 3750 Å から短波長の方にある吸収帯には、分子の廻轉の量子化によつ

て起る吸収線が不明瞭になつて居る。即ち 3750 \AA の所で分子は Predissociation を起して居るのである (朦朧分子スペクトル)。Predissociation が起り始めた波長は分子の解離熱に相當するのであるが、此の場合には



なる分解をすると考へられる。一般に Predissociation より計算した解離熱の値は眞の値よりも遙かに大きな値を與へるから 3750 \AA に相當する 76 Kcal は解離熱の最大値を示すものである。尙 Predissociation が徐々に起つてゐるから、二つのエネルギー曲線の交點は解離エネルギーレベルよりもづつと上にあると思はれる。(Turner)

77個の帯の端の波長を測定して、外挿的に帯の収斂極限を推定すると $3900 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$ となり凡そ 111 Kcal に當る。 111 Kcal と Predissociation に於ける 76 Kcal との差は 35 Kcal であるが後者は大き目に出て来るから實際は $35 + X \text{ Kcal}$ である。一方 ^1D の状態にある O 原子の刺戟エネルギーは 45 Kcal (1.96 volt) であるから、極限に於ける解離は



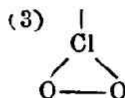
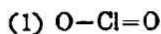
と見做す事が出来る。これらは NO_2 の光による解離と比較に酷似してゐる。

この値から次の二つの解離エネルギーを計算する事が出来る。



ClO_2 互斯に水銀ラムプの光をあてると Cl_2O_2 が出来るがこの光化学反応の機構を Predissociation に依る解離と明瞭な吸収帯との場合に分けて考へてゐる。

最後に ClO_2 の分子構造に就ては次の三通りが考へられるが



上の光化学反応及び解離エネルギーを考へに入れると (3) の形が最も有望らし

い。(北 川)

酸化亜鉛表面に於ける吸着と反應

H. S. Taylor 及び D. V. Sickman, J. Amer.

Chem. Soc. 54, 602 (1932)

酸化物の表面に於て一般にアルコールの分解は脱水素反應と脱水反應との二つの異なる機構をとり、酸化物の種類並びにその製法の如何に依つて兩者の割合の異なる事が知られてゐる。此説明として Balandin の如く表面格子が異ると吸着點を異にし、従つて二種の反應が起ると云ふ説と、Taylor の如く表面イオンの荷電の差に依つて吸着分子の分解の仕方が異ると云ふ説とがある。

此根本問題は別として生成物である所の水と水素との相互の吸着の問題が非常に重大な役割と演じてゐる事は見逃せない。著者は此問題を明にする爲に先づ酸化亜鉛の表面に於けるイソプロピールアルコールの分解に際して附加した水並びに反應に依つて生成された水が非常に強く脱水反應を抑制する事を見た。

そこで酸化亜鉛に對する水の吸着を測定し、その吸着熱 30,000 cal. を得た。此値は單なる吸着熱でなく吸着の活性比熱との和である事は吸着速度の除々なる事と、高温に於ても脱着し難い事から想像される。(H. S. Taylor; J. Amer. Chem. Soc. 53, 548 (1931), 物理化学の進歩, 第五卷, (紹) 29参照) 此様な強い水の吸着作用はアルコール分解の際に脱水反應を抑制することをよく説明する。

次に同じ觸媒に就て水素の吸着の實驗を行つた。水素の場合にも活性化エネルギー E を必要とする吸着を考へると吸着速度は

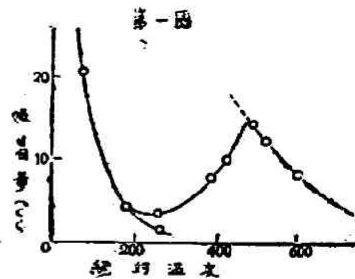
$$\frac{dv}{dt} = k_1 e^{-E/RT} - k_2 v e^{-(E+\lambda)/RT}$$

右邊の第一項は吸着速度 第二項は蒸發速度をあらはす。之を積分し更に $\frac{dv}{dT} = 0$ と置くと等壓吸着の場合の最大吸着量を示す温度 T_{max} が得られる。

$$T_{max} = \frac{E + \lambda}{R \log_e \left(\frac{k_2 t}{z_0} \right)}$$

此式の右邊に夫々實驗値を代入すると T_{max}
 $= 450^\circ K$ となり第一圖の實驗曲線を満足せしめる事に依つて Taylor の新しい吸着説(文献前出)を立派に證明した。

(窪 川)



Ni 及銅觸媒に於ける酸素の吸着熱

W. W. Russel 及び O. C. Bacon,

J. Am. Chem. Soc. 54, 54, (1932)

純粹な Ni 及び Cu 觸媒, ThO_2 で助觸したる此等の觸媒に於ける酸素の吸着量 ($0^\circ C$ に於ける) を普通の方法で測定し、同時に其の時に生ずる吸着熱をベンゼンの氷測熱計で測定した。此の場合に可成多量の酸素が不可逆的に且つ急速に吸着されてなくなるのを見た(此處に吸着なる語は此等の觸媒によりて酸素の採られてなくなる現象全體を示す)。

測定の結果 (a) 一般に Ni は Cu よりも大なる吸着容量(約 4 倍)を有し助觸したものは、せざるものに比し其の吸着容量が約 3—4 倍大になることを見た。(b) 又吸着熱(積分)も Ni が Cu より大であつて、促進劑の存在は吸着熱を或る程度に高めるものであることを見た。但し此れは熱處理をしない最初の觸媒に於てのみ然りである(以下参照)。(c) $0^\circ C$ に於て酸素で十分に飽和したる觸媒を適當なる高温度 ($170^\circ - 400^\circ$) に於て、真空中に於て、適當なる時間熱處理する時は酸素に對し 0° に於て再び吸着能を有する。斯く再生したる觸媒を再び 0° に於て酸素で飽和したる後、如上の熱處理を行ふ時は又再び其の活性度を再生し、此れを幾回も(觸媒全體が酸化物に變するまで)繰返すことが出来る。但し再生

したる觸媒の吸着容量及吸着熱等は最初の觸媒の其等比して一般に少なるものである。(d) 此の熱處理による觸媒の再生に際して、其の熱處理の溫度及時間が十分に高く且つ長くあれば再生觸媒の吸着容量はそれに比して大となり、同時に吸着熱も幾部分大になる。(觸媒は 300° (Ni) 及び 270° (Cu) に於て還元して製したるものであるから此等の溫度以上に於ては Sintering が同時に起るが上述の現象は明かに認められる。) 蓋し (c) 及び (d) は凡ての觸媒に對して共通なる現象である。

實驗結果の考察 (a) 及 (b) より Ni は Cu よりも大なる面積を有することが解る(同一重量に對して)。又質に於ても Ni は Cu よりも活性であることが、其の吸着熱の後者よりも大なること (b) によつて解る。一般に Ni は Cu よりも活性な觸媒とされてゐるが(例へば水素添加反應等に於て) 其の理由は上述の如きであることが解る。又促進劑の作用は觸媒の表面を大にすると同時に其の質をよくするものであることが同じく (a) 及 (b) から言へる。(c) の現象は次の如くしてよく説明される。觸媒の表面は不均一であるから其の上には種々、度を異にせる不飽和原子が存在すると考へられる。故に最も不飽和な原子(從つて最も活性な原子)に於ては 0° に於ても酸化物が生成されるであらう(假定 I)。然し左程活性でない原子に於ては酸素分子は唯其の表面に活性化狀態に於て吸着されてゐるに過ぎない(假定 II)。故に觸媒表面には觸媒原子と化學的に結合せる酸素分子(原子)から唯々單に吸着されてゐる酸素分子に至るまで種々の形態の酸素の分子が存在する譯である。唯活性狀態に於て吸着されてゐる O_2 分子は溫度を適當に高むれば容易に酸化物を生成すべきである。然る時は金屬原子間の連結が切れて(酸化物が析出するために)、此處に多くの不飽和原子を生ずる。飽和吸着せる觸媒の吸着能の熱處理による再生現象は此れによつて説明出来る。故に熱處理が完全であればあるほど多くの酸化物が析出し同時に多數の不飽和原子を生ずべきである。(d) の現象は斯くして生ずる様に思はれる。

上に(c)の現象を説明するために假定(I)を設けた。即ち最活性な原子に於ては 0° に於ても酸化物を生成するとした。此れは實驗的にも可能であることが解つた。即ち最活性な觸媒 Ni, Cu に對して其の吸着熱は夫々 98,000, 82,000 cal よりも大であつて、此れは夫々 NiO 及 Cu_2O の生成熱 110,000, 83,700 cal に略等しいからである。又假定(II) 即ち左程活性でない表面に於ては活性化状態に於て吸着されてゐることは次の實驗によつて確めた。即ち飽和吸着せる觸媒を熱處理したるものに更に酸素を飽和状態に吸着させ、 6° に於て更に水素を吸着させた。然る時は酸化物に變じたるものは毫も還元されないのに反して、再生後吸着したる酸素は此の温度に於ても (60° — 90° の温度が最も適當であるが) 容易に定量的に水に變化することを見たのである。此れは酸素が活性状態に吸着されてゐることによる。

又著者等は 0° に於て Cu の $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ に對する觸媒能を反應速度論的に研究し、飽和吸着せる觸媒は殆んど觸媒能なきこと、然し此れを熱處理する時は觸媒能が新しく現れることを確めた。又此の反應速度論的に定めたる觸媒能即ち活性度と吸着容量及吸着熱との間には大概に於て平行關係があること等を見た。(李)

吸着現象の動力學

A. R. Ubbelohde 及び A. Egerton,

Proc. Roy. Soc. A. 134, 512 (1931)

本論文の目的は吸着平衡が瞬間的に成立するものであるか或は Taylor の新吸着説の云ふ如く若干の時間を要するものであるか、又 Allmand 一派の吸着恒溫曲線に於ける不連続性なるものは何に起因するものであるかを究めるために行つたものである。實驗としては活性炭による水素の吸着を液體酸素の温度で研究した。先づ十分精製せる活性炭 (1.95g) に水素を 25 cm. の壓力に入れて 30 分間

放置し、十分に吸着平衡に達せしむ。然る後に長い毛細管を通して此の系内の水素を急速度水銀真空ポンプで引き出す。此の操作中に此の系内の壓力の變化を水銀壓力計で一分毎に読み取る。吸着恒温曲線は此れと（横軸）、此れより若干の計算によりて得られる Δm （引き出したる水素の量）（縦軸）とを圖示することによりて得られる。若しも吸着平衡が急速に成立するものとすれば、斯くして得たる動的恒温曲線は其の引き出す速度の如何に係らず一致すべきである。又若干の時間を要するものとすれば急速度に引き出す時に得たる動的恒温曲線は低速度に於けるそれよりも低い所に位置すべきである。然るに實驗的には後者の場合が現れることを見た。即ち吸着平衡には若干の時間（此れは極めて短いものであるが）を要することが解る。即ち Taylor 説の云ふ如く吸着に先立ちて一定度以上の活性化熱を吸収することが必要である。

著者等は恒温曲線の不連続性を調べるために上述の方法によりて得たる恒温曲線の正切と壓力との關係を圖示した。而して此れが平滑なる曲線ではなく、多くの昇降（fluctuation）を持つた不連続性の曲線であることが解つた。此の不連続の原因として多分子吸着層によるとすることは餘りに不當である。故に著者等は吸着面内に於ける吸着分子の廻轉運動に起因するものとした。即ち吸着分子が廻轉し得る様になれば、吸着ポテンシャルは急激に減少するものである。而して廻轉に要する量子数は各面によつて相違することによりて、此の不連続性が起るものであらうと考へてゐる。（李）

Os 表面に於ける NH_3 の熱分解

E. A. Arnold 及び R. D. Burk.

J. Am. Chem. Soc. 54, 23 (1932)

接觸*媒表面に反應生成物が吸着すれば見かけの活性化熱は増加し、従つて反應速度は遅くなる。故に活性な觸媒は反應物と其の生成物との吸着を或る適當な

割合に於て保たねばならぬ。Os は NH_3 の合成に際して極めて活性な觸媒であることが Haber 等によつて明かにされた。故に其の分解に於ても此れは活性な觸媒であらうし、従つて反應物と生成物との吸着の釣合が適當に保たれてゐると考へられるであらう。

著者等は粉末狀の Os を用ひ、靜的方法によりて反應系内の壓力の變化を 561—640° A に於て測定した。而して其の反應速度は $\frac{dx}{dt} = k(1-bx)$ なる式でよく表し得ることを見たのである。茲に於て $(1-bx)$ は反應生成物 (N_2 及び H_2) の抑制作用によつて招來されるものである。上式から明かなる如く、反應速度は NH_3 の壓力には無關係即ち零次反應である。反應速度が上式によつて表されることは、觸媒表面が NH_3 と生成物によつて略々等量に吸着されてゐること、及び前者の吸着熱と後者のそれが略々等しい（生成物の吸着熱が極く少し位大いと考へられる）ことによつて理論的に説明される。

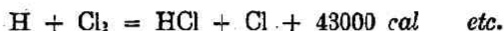
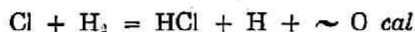
又著者等は此の場合の活性化熱を半生命（反應物の半分が分解するに要する時間）及四半生命の測定より夫々 47.600 及 42.200 cal であることを見た。此れは W 表面に於ける分解に於て得たる價と略々一致し、眞の活性化熱に近いものであるとした。（李）

鹽素爆鳴瓦斯反應に於ける水素原子存在の證明

K. H. Geib 及び P. Harteck,

Z. phys. Chem. [B] 15, 116 (1932)

鹽化水素の光化學的生成の反應に對し Nernst が提出した連鎖反應の機構は



であるが著者はこゝに現はれる水素原子の實在を證明せんと試みた。著者は最近

僅かの濃度の水素原子の存在をも證明し得る方法を發表したがそれはバラ水素が
オルト水素に変化する反應 $H^P_2 + H = H^O_2 + H$ を用いたものである。此際變化し
たバラ水素の量は熱傳導率の變化から判る。バラ水素の分解速度はバラ水素及び
水素原子の濃度に比例するものであつて水素原子の分壓を mmHg にて、時間を
秒にて表はせば $20^\circ C$ に於ては

$$-\frac{d[H^P_2]}{dt} = 8X [H^P_2] \quad \text{或は積分して}$$

$$\log \frac{[H^P_2]_{\text{始}}}{[H^P_2]_{\text{終}}} = \frac{8Xt}{2.3} \quad X \text{ は求める水素原子の分壓である。}$$

扱水素を過剰にした混合瓦斯に光を當て、鹽素が無くなるまで曝露を続けると
一つの水素分子は約2000回水素原子と衝突する事になるがこれだけの衝突ではバ
ラ水素の變化は約 1% 起るにすぎず、僅少の變化は確認する事が出来ない。
著者は衝突回数をもつと多くする爲に反應器中に絶えず鹽素を導入して實驗し次
の如き結果を得た。

實 驗 番 號	水素の壓 mm	$\frac{dCl_2}{dt}$ mm/Min	實驗時間 Min	光 源	温 度 $^\circ C$	バラ水素の 變化 (%)	水 素 原 子 の 濃 度 mm
1	380	7.2	7	弧 燈	20	8.7	$2.7 \cdot 10^{-5}$
2	420	4.7	17	"	"	14.5	$1.9 \cdot 10^{-5}$
3	420	4.3	30	"	"	23.7	$2.3 \cdot 10^{-5}$
4	380	—	40	"	"	0.0	—
5	320	9.0	12	"	"	—	—
6	260	5.4	24	"	"	35.0	$3.7 \cdot 10^{-5}$
7	270	5.4	30	"	"	49.3	$4.7 \cdot 10^{-5}$
8	520	6.0	17	水銀燈	"	6.5	$0.8 \cdot 10^{-5}$
9	260	6.0	17	"	"	18.8	$2.2 \cdot 10^{-5}$
10	135	6.0	16	"	"	25.4	$3.6 \cdot 10^{-5}$

鹽素を加へない時は40分間も光を當てたがバラ水素は變化しなかつた (實驗4)

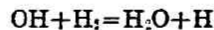
(高 木)

$$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H} \text{ なる反応の有効率}$$

G. von Elbe 及び B. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 54, 552 (1932)

Ebe (J. Amer. Chem. Soc. 54, 821. (1932)) 及び B. Lewis

(J. phys. Chem. 32, 270 (1928)) の実験結果から



なる反応の有効率及び活性化熱を計算した。反応容器 (86 cc.) に入る光量子の総数は 2×10^{15} (一秒について), その 30% が吸収され, 一量子で $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ になる。これから一秒時間に出来る OH の数は $1.4 \times 10^{13}/\text{cc.}$ となる。實際水素の反応してゐる量は 5.6×10^{13} である。それ故に OH の定常濃度は $\leq 5.6 \times 10^{13}$ とせられる。実験の條件の下で OH と H_2 との衝突回数は $3.9 \times 10^{23}/\text{sec. cc.}$ なる故に上の反応の有効率は $1/7 \times 10^9$ となり, 活性化熱は 14,100 cal となる。後者は Klinkhardt 及び Frankenburg の値とよく一致する。更に上の反応以外に酸素水素の反応の際に OH のなくなる反応の可能性に就て論じ, 上の反応以外は實際上考へなくてもよいと決論してゐる。(城 野)

石英表面に於ける水素酸素の結合, 及び

それと氣相に於ける連鎖傳播との關係

Garstang 及び Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. 134 A, 1 (1931)

水素酸素の結合に就てこれまで明かにされた諸現象を説明する爲には連鎖を出發させる爲には固體表面を要し, この連鎖が氣相に於て, 枝分れしてこれが爆發の條件を主として決定するとせなければならない。Alyea はこの反応と固體表面との關係を研究して爆發の上限壓力を吸着層の變化によつて説明した。著者は表面反應に比して氣相反應が無視し得る條件の下に於て實驗を行ひ, 非常に低壓にあらざる限り反應速度は酸素の壓力に無關係であつて, 水素の壓力の一乗に比例す

るといふ結果を得た。これによれば石英表面が常に酸素で飽和されて居り、水素は一部分吸着されてゐることになり、Alyea の假説を用ゐるとすれば酸素と水素の役割を置き換へなければならない。

所が又次 様な實驗を行つた。即ち爆發の上限壓以上の壓力だけ豫め酸素或は水素を反應容器に充たし、然る後他の瓦斯を徐々に加へた。Alyea の假説若くはその酸素水素の役割を逆にした考へによればこの何れかの場合非常に都合よく爆發が起らなければならない。所が實際爆發が起らなかつた。これらの結果から著者は次の結論に達した。最初反應の連鎖を起すのは固體表面であつて、これが氣相中に於て枝分れする。而して氣相中に於ける脱活性が爆發の限界壓を決定するのである。

更にアルミニウム容器を用ひて實驗し、この場合低壓に於ける爆發の現象を認めなかつた。(城 野)

CS₂ と酸素との燃焼

Thompson 及び Kearton, Z. phys. Chem. [B] 14, 359 (1931)

CS₂ の酸素による燃焼は水素酸素の場合と似て居り、即ち 138°C 以上の溫度に於て二つの壓力の範圍内に於てのみ點火し、それ以外の壓力では燃焼が起らない。一定の壓力の混合氣體を入れた容器を油槽に浸し、その溫度を高めて行つて爆發の限界壓を見た。これによると爆發の上限及び下限を示す T-p 曲線は容器が小さくなる程高溫の方に移り、且その形が次第に偏平になる。而して下限壓は略溫度に無關係である。又如何なる壓力でも爆發するといふ溫度は 275°C 以上であること及び爆發の慣性が存在して、一度爆發すれば次の爆發が起り易いといふ現象をも認めた。

混合の割合と爆發との關係に就ては酸素の多い程爆發に都合よく CS₂ の過剰は却つて反應を妨げる。即ち反應速度は $[O_2]^2/[CS_2]^n$ に比例する。他の氣體の

存在は反應を妨げるがあまり大きな影響がなく、只強く吸着される瓦斯の場合のみその作用が著しい。

20° 乃至 130°C の間で種々の壓力で水銀燈の光を照射した處が全く作用がなかつた。徐々な反應が起らないのみならず、爆發の限界壓をも變へなかつた。従つてこの場合光の吸収によつて出来る S 或は CS は O_2 と反應しないと考へねばならない。

これらの實驗結果から次の様な反應の機構を考へた。先づ CS_2 と O_2 とから器壁に於て $CS_2:O_2$ なる過酸化物の形のものが出来、これが氣相に出でて反應の連鎖を作り、適當な條件の下に於ては連鎖が枝分れして爆發を起す。 O_2 は連鎖の傳播に與かり、 CS_2 は或種の化學反應によつてこれを破る。連鎖は又壁に於て破壊され、殊に壁が容易に吸着される CS_2 その他の瓦斯で被はれてゐる場合は一層よく連鎖を破るのである。併し乍ら壁の脱活性は爆發に對して二次的の意味しか有しないものである。(城 野)